Untersuchungen

über das Vorkommen von Kohlenoxyd in Erdgasen und über die Kohlenoxyd-Spaltung von Ketonen und Estern bei niederen Temperaturen.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Josef Grimm

aus Joachimsthal (Böhmen).

Leipzig-Reudnitz.
Druck von August Hoffmann.
1897.

Seinen teuern Eltern

in Liebe und Dankbarkeit gewidmet

vom Verfasser.

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Geheimrat Professor Dr. C. Engler im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt.

Es ist mir eine willkommene Pflicht, diesem meinem hochverehrten Lehrer auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank für das durch Rat und That mir bisher bewiesene Wohlwollen auszusprechen.

Ebenso erlaube ich mir, den Herren Professoren Dr. E. Dieckhoff, Dr. H. Wislicenus und dem Herrn Assistenten Dr. R. Camps für die freundliche Unterstützung, die sie mir während meiner Studienzeit und während meiner Arbeit zuteil werden liessen, meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0130

Einleitung.

Das Vorkommen von Kohlenoxyd in den Erdgasen ist für die Theorie der Erdölbildung nicht ohne Bedeutung. Die Bildung nicht unerheblicher Mengen von Kohlenoxyd bei der künstlichen Petroleumbildung aus Fischthran nach Engler erfordert in Übereinstimmung damit, dass auch in den natürlich vorkommenden Erdgasen Kohlenoxyd wenigstens in nachweisbaren Mengen auftritt.

Es ist leicht einzusehen, dass die Zusammensetzung von Erdgasen verschiedener Herkunft sehr verschieden sein kann, doch ist in den meisten Erdgasen Methan fast immer der Hauptbestandteil. Kohlensäure ist ebenfalls ein nie fehlender Bestandteil, wenn sie auch wegen ihrer Löslichkeit selten in einer grössern Procentzahl auftritt. Überschüssiger Stickstoff wurde in zahlreichen Fällen nachgewiesen. Man hat daher bisweilen auch angenommen, dass dieser Stickstoff von der Zersetzung tierischer Stoffe herrühre. Doch ist es ebenso gut möglich und wahrscheinlich, dass er als der weniger lösliche und reaktionsfähige Bestandteil der Luft, sich gegenüber dem Sauerstoff im Laufe der Zeit in den Erdgasen immer mehr angereichert hat, so dass hier irgend welche Schlussfolgerungen schwer zu ziehen sind.

Wasserstoff wurde gleichfalls in einigen Erdgasen z. B. in den kaukasischen gefunden, nicht aber in den amerikanischen.

Wie schon eingangs erwähnt, ist das Vorkommen von Kohlenoxyd in den Erdgasen besonders wichtig. Nach Bunsen findet es sich in den kaukasischen Gasen und ebenso wurde es von Engler in den Gasen von Pechelbronn nachgewiesen. Einen auffallenden Gegensatz hierzu bilden nun wieder die amerikanischen Gase. So stellt F. C. Phillips[1]) in einer grösseren Arbeit fest, dass er in einer Reihe von äusserst sorgfältig durchgeführten Untersuchungen in den pennsylvanischen Erdgasen nicht die geringsten Spuren von Kohlenoxyd und Wasserstoff nachweisen konnte. Dieses gänzliche Fehlen von Kohlenoxyd scheint ihm aber ein schwer wiegender Einwand gegen die Engler'sche Hypothese der Erdölbildung zu sein. Er stützt sich hierbei noch auf die Thatsache, dass Kohlenoxyd nach J. L. Bell[2]) durch Reduktion von Kohlensäure erst bei 427° entstehe, also bei einer Temperatur, die diejenige der Erdölbildung überschreite. Er führt ausserdem Untersuchungen von Muck[3]) an, der in 57 Fällen den Gasgehalt von Kohlen untersucht habe und nur in einem Falle die Anwesenheit von Kohlenoxyd feststellen konnte. Auch Thomas[4]) habe in 14 Analysen den Gasgehalt von Kohlen bestimmt und nicht in einem Falle Kohlenoxyd gefunden; Ebenso hätte Franke[5]) in seinen Untersuchungen über Minengase nur Kohlensäure und Methan nachgewiesen.

---

[1]) Transact. of the Am. Phil. Society Bd. 17, 1893.
[2]) Chem. Princ. of the Manufacture of Jron p. 101.
[3]) Grundzüge u. Ziele d. Steinkohlenchemie 1881.
[4]) Watt's Dict., Third Supp. pag 529.
[5]) J. Pr. Chemie (2) XXXVII p. p. 101, 103.

Nun kann es sich aber bei der Petroleumsynthese nicht um eine Kohlenoxydbildung durch Reduktion von Kohlensäure mittelst Kohle handeln, sondern nur um den Austritt von Carbonylgruppen aus ketonartigen Verbindungen.

Überdies geht aus Untersuchungen, die von J. W. Thomas[1]) über den Gasgehalt der Braunkohle ausgeführt wurden, hervor, dass die von F. C. Phillips citierten Fälle keine allgemeinen Schlussfolgerungen zulassen, indem hier schon bei verhältnismässig niederen Temperaturen (bei 50 und 100°) das Auftreten von Kohlenoxyd constatirt werden konnte. So gab blätteriger Lignit beim Erhitzen von 100 gr auf 50° durch 12 Tage 56.1 ccm Gas, enthaltend:

87.25 % Kohlensäure,
0.24 „ Sauerstoff,
3.59 „ Kohlenoxyd,
8.92 „ Wasser;

beim Erhitzen auf 100° durch 18 Tage: 59.9 ccm Gas u. zw.

89.53 % Kohlensäure,
0.33 „ Olefine,
5.11 „ Kohlenoxyd,
5.03 „ Stickstoff;

bei 200° wurden etwa 18 ccm Gas aufgefangen, es enthielt:

82.06 % Kohlensäure,
2.82 „ Wasserstoff,
14.00 „ Kohlenoxyd,
0.97 „ Olefine,
0.27 „ Stickstoff.

Dichter, brauner Lignit lieferte beim Erhitzen von 100 gr auf 50°: 48.5 ccm Gas, enthaltend: 96.23 % Kohlensäure,

[1]) Chem. News 1877, 249.

0.11 % Sauerstoff,
2.42 „ Kohlenoxyd,
Spuren Olefine,
1.24 „ Stickstoff;

bei 100° sublimirte Schwefel in kleinen, gelben Krystallen, bei 180° fing der Lignit sich zu zersetzen an und bei 200° bestand das Gas aus:

83.3 % Kohlensäure,
7.41 „ Kohlenoxyd,
2.08 „ Olefine,
3.34 „ Methan,
0.34 „ Stickstoff.

Dichter, erdiger Lignit ohne holzartige Structur: Die Zersetzung begann bei 180° und bei 200° bestand das Gas aus:

0.41 % Schwefelwasserstoff,
91.68 „ Kohlensäure,
0.41 „ Olefine,
7.12 „ Kohlenoxyd.
Spuren Wasserstoff,
0.38 „ Stickstoff.

Zu einer weiteren Widerlegung der von Phillips vertretenen Anschauung geeignet, schien ferner die in der vorliegenden Arbeit durchgeführte Untersuchung eines Erdgases galizischer Herkunft zu sein, da in diesem in Hinsicht auf die Zusammensetzung der kaukasischen Erdgase die Anwesenheit von Kohlenoxyd nicht ausgeschlossen war.

Was nun das Auftreten von Kohlenoxyd bei Zersetzungsprozessen organischer Verbindungen betrifft, so ist es bekannt, dass gewisse ketonartige Verbindungen schon beim blossen Destillieren Kohlenoxyd abgeben. So zersetzt sich z. B. Benzoylameisensäure beim Erhitzen in Kohlenoxyd und Benzoesäure.

Nach Engler und Löw[1]) zersetzt sich Dibenzylketon im geschlossenen Rohr beim Erhitzen auf etwas über 200° in Toluol, Kohlenoxyd und wenig Kohlensäure. Nach Ebendemselben und Dengler[2]) liefert Acetophenon beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr auf 310° grössere Mengen von Kohlenoxyd neben Kohlensäure, Methan und Wasserstoff.

Neuerdings hat W. Wislicenus[3]) eingehende Untersuchungen über die Kohlenoxydspaltung angestellt. Nach ihm ist der Oxalessigester ausser der Säure- und Ketonspaltung noch einer dritten Art der Spaltung fähig, bei der in Kohlenoxyd und Malonsäureester zerfällt. Aber nicht nur der Oxalessigester allein, sondern auch die Homologen und Derivate desselben zeigen diese Spaltung. Sie tritt schon bei vorsichtiger Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck, bei einer 200° noch nicht erreichenden Temperatur ein. Die Reaktion verläuft sehr glatt beim Oxalessigester selbst, ferner beim Bromoxalessigester, Methyloxalessigester, Oxalbernsteinsäureester, Oxalphenylessigester und Dioxalbernsteinsäureester. Alle diese Ester spalten hierbei Kohlenoxyd ab und gehen in die entsprechenden Derivate des Malonsäureesters über. Nach Anschütz und Pauly[4]) sind auch der Dioxobernsteinsäureester und der Oxomalonsäureester im stande Kohlenoxyd abzuspalten. Ausserdem wären noch anzuführen der Claisen'sche Acetophenonoxalester, der bei etwa 230° in Kohlenoxyd und Benzoylessigester zerfällt und die Acetophenonoxalsäure, die

[1]) Ber. 1893, 1438.
[2]) Ber. 1893, 1446.
[3]) Ber. 27, 792, 1091 u. 1895, 811.
[4]) Ber. 27, 1304.

beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt neben etwas Kohlensäure ungefähr 80 % Kohlenoxyd abspaltet.

Ausser den Ketonoxalestern und Ketonoxalsäuren sind auch gewisse Orthodiketone dieser Reation fähig. W. Wislicenus untersuchte ferner den

Ketipinsäureester,

$$CO_2\,C_2\,H_5\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CO_2\,C_2\,H_5;$$

das Oxalyldiaceton,

$$CH_3\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,CH_3;$$

das Oxalyldiacetophenon,

$$C_6\,H_5\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,C_6\,H_5;$$

und das Diphenylketipinsäurenitril,

$$C_6\,H_5\,.\,CH\,(CN)\,.\,CO\,.\,CO\,.\,CH\,(CN)\,.\,C_6\,H_5.$$

Alle diese Substanzen entwickeln zwischen 200 bis 250° Kohlenoxyd. Die Zersetzung ist indessen kompliziert.

Obwohl nun diese Untersuchungen schon allein hinreichen, um die Möglichkeit einer schon bei verhältnismässig niederen Temperaturen eintretenden Kohlenoxydspaltung darzuthun, so wurde doch auch in der vorliegenden Arbeit versucht, die Beispiele über Kohlenoxydspaltung bei niederen Temperaturen noch um einige zu vermehren.

Es ergab sich nun hierbei, dass die Kohlenoxydspaltung eigentlich häufiger ist, als man in der Regel annimmt, indem nämlich dort, wo sich zugleich Wasser abspaltet, durch Umsetzung zwischen Kohlenoxyd und Wasser Kohlensäure sich in mit der Temperatur steigender Menge bildet. Die Annahme liegt nahe, dass sich vielleicht auf diese Weise das Fehlen von Kohlenoxyd in den amerikanischen Erdgasen erklären liesse, wodurch zugleich auch der von F. C. Phillips erhobene Einwand widerlegt würde.

Über die Umsetzung zwischen Kohlenoxyd und

Wasser wurden namentlich von H. Dixon, L. Meyer und M. Traube diesbezügliche Arbeiten veröffentlicht. Diese Untersuchungen behandeln aber fast ausschliesslich nur die Umsetzung vermittelst des Induktionsfunkens, ein Umstand, der jedenfalls berücksichtigt werden muss und der zur Lösung der vorliegenden Frage, bei der es sich hauptsächlich darum handelt, ob die Bildung von Kohlensäure aus Kohlenoxyd und Wasser bei verhältnismässig niederen Temperaturen thatsächlich möglich ist, ganz ausser Betracht kommt.

Die Bildung von Kohlensäure aus Kohlenoxyd allein unter der Einwirkung der Wärme hat Berthelot[1]) konstatiert. Wenn man Kohlenoxyd in einer Glasröhre auf 500—550° erhitzt, so treten kleine Mengen (^{3} $^4/_{1000}$) Kohlensäure auf, ohne das sich gleichzeitig Kohle abscheidet. Steigert man dagegen, während Kohlenoxyd durch ein Porzellanrohr streicht, die Temperatur bis auf dunkle oder helle Rotglut, so beobachtet man annähernd dieselbe Kohlensäuremenge wie zuvor, aber gleichzeitig Kohleabscheidung. Berthelot schliesst hieraus, dass Kohlenoxyd nicht einfach dissoziiert, sondern zunächst polymerisiert wird und dass das Polymerisationsprodukt nach der Gleichung:

$$C_nO_n = C_{n-1}O_{n-2} + CO_2$$

in Kohlensäure und Kohlenstoffssuboxyde zerfällt, welche ihrerseits bei höhrer Temperatur freien Kohlenstoff liefern.

Über die Vereinigung von Kohlenoxyd und Sauerstoff bei Abwesenheit von Wasserdampf haben H. Dixon[2]) und L. Meyer[3]) Untersuchungen angestellt.

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. Tome XXIV, p. 126.
[2]) Chem. Soc. J. 49, 94; J. B. 1886, 381.
[3]) Ber. 1886, 1099.

Ein durch längere Berührung mit Phosphorpentoxyd sorgfältig getrocknetes Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff war durch die gewöhnlich benutzten Induktionsapparate nicht zu entzünden, erst durch sehr kräftige Induktionsfunken und nicht zu geringe Dichte des Gases trat Explosion ein. Durch die geringste Spur von Wasser oder einer andern flüchtigen Wasserstoffverbindung wird hingegen, wie H. Dixon nachgewiesen hat, das Gemisch sofort entzündbar. Er schliesst daraus, dass der Wasserdampf oder solche Körper, welche Wasserdampf bilden können, eine speziell Sauerstoff übertragende Wirkung ausüben und dass sich diese Wirkung durch die beiden Gleichungen;

$CO + H_2O = CO_2 + H_2$ und $2H_2 + O_2 = 2H_2O$

wiedergeben lässt. Zur Unterstützung seiner Anschauung hat er eine Reihe von Versuchen angestellt, welche die schon von Grove gemachte aber unbeachtet gebliebene Entdeckung einer Einwirkung des Wasserdampfes auf das Kohlenoxyd ergaben.

In einem Eudiometer wurden zwei Platinspiralen eingeschmolzen. Bei dem Versuche wurden die Spiralen durch einen galvanischen Strom nur so weit erwärmt, dass sie im Dunkeln gerade noch unsichtbar waren. Das Volumen von Kohlenoxyd und Wasserdampf blieb unverändert. Erhitzte er dagegen die Spiralen bis zur dunklen Rotglut, so nahm das Volumen allmählig zu und erreichte schliesslich einen Gleichgewichtszustand. Auf Zusatz von etwas Kalilauge ging das Volumen wieder auf das ursprüngliche zurück. Diese Versuche zeigen, dass der Wasserdampf das Kohlenoxyd bei dunkler Rotglut zu oxydieren beginnt. Wird in demselben Apparat ein trockenes Gemenge von Wasserstoff und Kohlensäure der Einwirkung des rot-

glühenden Platins unterworfen, so reduziert der Wasserstoff die Kohlensäure zu Kohlenoxyd, das Volumen vermindert sich und es findet schliesslich auch ein Gleichgewichtszustand statt, welcher mit dem des vorhergehenden Versuchs zusammenfällt. Diese begrenzte Reduktion der Kohlensäure durch Wasserstoff bestätigt das Bestehen der umgekehrten Reaktion, der Oxydation des Kohlenoxyds durch Wasserdampf.

Wird während des Versuches mit Kohlenoxyd und Wasserdampf die gebildete Kohlensäure durch Kalilauge fortwährend weggenommen, so gelingt die vollständige Oxydation des Kohlenoxyds und Bildung eines gleichen Volumens Wasserstoff. Wird anderseits durch Phosphorpeutoxyd die bei der Reduktion von Kohlensäure durch Wasserstoff auftretende Feuchtigkeit immer wieder entfernt, so lässt sich schliesslich die gesamte Kohlensäure zu Kohlenoxyd reduzieren.

Weitere Versuche von H. Dixon erstreckten sich noch auf die unvollständige Verbrennung des Kohlenoxyds bei Gegenwart von Wasserdampf. Eine Mischung von Kohlenoxyd und Sauerstoff ungefähr im Verhältnis 3 : 1 wurde zur Hälfte mit Wasserdampf von 52°, zur andern Hälfte mit Dampf von 68° gesättigt und zur Explosion gebracht. Hierbei zeigte sich deutlich, dass mit der Menge des Dampfes auch die Menge des oxydierten Kohlenoxyds wächst. Beim letzteren Versuch betrug die Menge der entstandenen Kohlensäure 10 % mehr, als beim ersten Versuch, was nur der grösseren Menge Wasserdampf zugeschrieben werden konnte.

Nach H. E. Armstrong[1]) ist die Wechselwirkung

[1]) Chem. Soc. J. 49,112; J. B. 1886, 385.

zwischen Kohlenoxyd, Wasser und Sauerstoff dem Vorgange in einer Grove'schen Gasbatterie zu vergleichen, d. h. der Wasserstoff wird nicht im gewöhnlichen Sinne des Wortes frei. In einer solchen Gasbatterie befindet sich verd. Schwefelsäure im Contact mit Wasserstoff einerseits, mit Sauerstoff anderseits. Nimmt man an, dass, ehe der Strom geschlossen wird, das System dem Schema:

$$\begin{array}{cc} O & H_2 \\ O & H_2 \end{array} \quad \begin{array}{cc} SO_4 & H_2 \\ SO_4 & H_2 \end{array}$$

nachher dem Schema:

$$\begin{array}{cc} OH_2 & \\ OH_4 & \end{array} \quad \begin{array}{cc} SO_4 & H_4 \\ SO_4 & H_2 \end{array}$$

entspricht, so kann man den Zustand vor und nach der Explosion eines Gemisches von Kohlenoxyd, Wasser und Sauerstoff durch die entsprechenden Schemata:

$$\begin{array}{cccc} O & H_2O & CO & \text{und} \\ O & H_2O & CO & \end{array} \quad \begin{array}{cc} OH_2 & OCO \\ OH_2 & OCO \end{array}$$

wiedergeben. Dixon und Armstrong legen dem Wasser eine Zwischenrolle bei, aber während Dixon annimmt, dass der Sauerstoff des Wasser sich mit dem Kohlenoxyd verbindet und Wasserstoff frei wird, betrachtet Armstrong die Oxydation des Kohlenoxyds durch den Sauerstoff des Wassers als abhängig von der gleichzeitigen Oxydation des Wasserstoffs des Wassers durch den freien Sauerstoff, so dass der Wasserstoff in keinem Moment wirklich frei wird.

Zu einem andern Resultat kommt M. Traube[1]) in seinen Untersuchungen. Nach ihm findet die Zerlegung des Wassers durch Kohlenoxyd selbst bei höherer Temperatur nicht statt; im Gegenteil wird Kohlensäure durch Wasserstoff bei Glühhitze redu-

[1]) Ber. 1885, 1890.

ziert. Die Mitwirkung des Wassers besteht vielmehr darin, dass es wie bei der langsamen Verbrennung unedler Metalle unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zerlegt wird. Kohlenoxyd, das für sich das Wasser allein nicht zu zerlegen vermag, bewirkt diese Zersetzung unter Mitwirkung des Sauerstoffs:

$$\text{I. } CO + 2HOH + O_2 = CO(OH)_2 + H_2O_2;$$

$$\text{II. } H_2O_2 + CO = CO(OH)_2.$$

Da das entstehende Kohlensäurehydrat wieder in Anhydrid und Wasser zerfällt, so ist eine minimale Menge Wasser hinreichend, um die Verbrennung unbegrenzter Mengen Kohlenoxyd zu vermitteln.

Über die Oxydation von Kohlenoxyd durch feuchte Ozon-haltige Luft hat A. R. Leeds[1]) eine diesbezügliche Mitteilung gemacht. Nach demselben wird Kohlenoxyd durch die über feuchten Phosphor befindliche Luft zu Kohlensäure schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert. Während indessen Jra Remsen und M. S. Southworth[2]) bei der Einwirkung von Ozon auf Kohlenoxyd weder im zerstreuten Tageslicht noch im direkten Sonnenlicht die Bildung von Kohlensäure beobachten konnten, wird die von Leeds gemachte Beobachtung von E. Baumann[3]) ausdrücklich bestätigt. Dass die gebildete Kohlensäure sich nicht auf einen Kohlenstoffgehalt des Phosphors zurückführen lasse, ergab ein 96 Stunden dauernder Kontrollversuch. In dem vorgelegten Barytwasser wurde nur eine schwache Trübung wahrgenommen, die überdies durch phosphorsaures Baryum veranlasst war. Beim Eintreten von Kohlenoxyd in den Apparat hatten sich hingegen das eine mal schon nach 15

[1]) Ber. 1879, 1836.
[2]) J. B. 1876, 214.
[3]) Ber. 1884, 283.

Stunden 163,2, das andere mal 189,2 mgr Baryumcarbonat krystallinisch abgesetzt.

Die gleichfalls von Baumann beobachtete Oxydation des Kohlenoxyds durch Palladiumwasserstoff und Sauerstoff findet nach M. Traube[1]) in der Weise statt, dass sich zunächst Wasserstoffsuperoxyd bildet, welches unter Vermittlung von Wasserstoffreiem Palladium das Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydiert. Nach spätern Angaben von M. Traube[2]) wird schon durch Wasserstoff-freies Palladium bei Gegenwart von Wasser und Sauerstoff Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydiert. Hierbei entsteht auch Wasserstoffsuperoxyd Platin verhält sich ebenso.

Nach Mitteilungen von L. Maquenne[3]) lässt sich die bei Rotglut stattfindende teilweise Umsetzung von Kohlenoxyd und Wasser in Kohlensäure und Wasserstoff auch bei niederer Temperatur durch den Einfluss elektrischer Entladungen oder des Platinschwamms herbeiführen Im ersteren Falle ist die Umwandlung keine ganz vollständige in Folge der Dissociation der Kohlensäure. Bei Anwendung von Platinschwamm lässt sich jedoch nach 25—30 Stunden eine vollständige Überführung in Kohlensäure und Wasserstoff konstatieren.

Über die bei der Darstellung von Wassergas stattfindenden Vorgänge haben A. Naumann und C. Pistor[4]) eine Reihe von Versuchen angestellt, bei welchen auch die zwei folgenden Fragen untersucht wurden: Wird Kohlensäure durch Wasserstoff zu Kohlenoxyd reduziert und bei welcher niedrigsten

[1]) Ber. 1882, 2325.
[2]) Ber. 1882. 2854,
[3]) Bull soc. chim. [2] 39,318; J. B. 1883, 332.
[4]) Ber. 18, 2894, 2724, 2727.

Temperatur? und ferner: Findet zwischen Kohlenoxyd und Wasserdampf eine Wechselwirkung statt und bei welcher niedrigsten Temperatur?

Zur Beantwortung der ersten Frage wurde ein im Verhältnis 1 : 3 dargestelltes Gemisch von Kohlensäure und Wasserstoff durch ein mit Bimsteinstücken gefülltes und zum Glühen erhitztes Glas- oder Porzellanrohr hindurch geleitet. Es stellte sich heraus, dass Temperaturen bis zu 900° nicht ausreichen, um irgendwelche Reduktion der Kohlensäure durch Wasserstoff zu Kohlenoxyd zu bewerkstelligen. Diesem indifferenten Verhalten steht zur Seite die grössere Verbrennungswärme des Kohlenoxyds zu Kohlensäure (+ 6378 cal.) gegenüber derjenigen des Wasserstoffs zu gasförmigem Wasser (+ 67620 cal.). Dazu kommt noch, dass die Kohlensäure für sich gegen Hitze äusserst beständig ist, während das Umsetzungsprodukt Wasser leicht wieder zerfällt in Wasserstoff und Sauerstoff.

Zur Beantwortung der zweiten Frage wurde feuchtes Kohlenoxyd bei den Versuchen bis 600° durch eine in einer Glasröhre erhitzte 80 cm lange Schicht von Bimsteinstücken geleitet, bei den höhern Temperaturen durch ein Porzellanrohr. Wie sie gefunden haben, ist eine Wechselwirkung zwischen Kohlenoxyd und Wasser bis zu ungefähr 600° nicht nachweisbar. Bei ungefähr 600° gab das aus dem Versuchsrohr austretende Gas bei der Analyse 1·5 % Kohlensäure und 3 % Wasserstoff, im Mittel also 2 %.

Bei ungefähr 900° waren 8 % und bei ungefähr 954° waren 10·5 % des Kohlenoxyds in Kohlensäure verwandelt. Alle Umstände, welche als der Umsetzung zwischen Wasserstoff und Kohlensäure entgegen-

stehend aufgeführt worden sind, begünstigen die Umsetzung zwischen Wasser und Kohlenoxyd. Die Umsetzung geht unter Wärmeentwicklung vor sich, das Umsetzungsprodukt Kohlensäure ist sehr beständig, während das Wasser leichter in Wasserstoff und Sauerstoff zerfällt.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, wäre also die niedrigste Temperatur, bei der eine Wechselwirkung zwischen Kohlenoxyd und Wasser stattfindet, diejenige von 600°. Dieses Resultat ist nun nicht einwandfrei, indem bei einer so hohen Temperatur durch die Einwirkung von Wasserdampf auf Glas die Bildung von freiem Alkali nicht ausgeschlossen ist. Dadurch kann aber das Resultat in Versuchen, wie sie hier vorliegen, sehr beeinflusst werden.

Es war daher von grossem Interesse, die Untersuchungen auch nach dieser Richtung hin auszudehnen.

Experimenteller Teil.

Untersuchung eines Erdgases galizischer Herkunft.

Das in vorliegender Arbeit untersuchte Erdgas stammte aus einem Bohrloch im Orte Potok, Bezirk Krosno, an den Ausläufern der Karpathen gelegen. In diesem Orte war auf dem Felde „Amalia“ ein Schacht, dem seit undenklichen Zeiten eine grosse Menge Gas entströmte. Dieser Schacht veranlasste den „Galizisch-Hannoveranischen“ Grubenverein zu Nachforschungen, welche von einem glänzenden Resultat gekrönt wurden. Im August 1891, als die Bohrungen bis zur Tiefe von 240 m gelangt waren, strömten die Gase mit solcher Gewalt aus, dass auf 6 km weit das Getöse zu hören war. Einige Wochen später zeigte sich das Erdöl. Dieser Schacht gab $3^1/_2$ Mill. kg Erdöl.

Infolge des hohen Druckes war ein direktes Einleiten des Gases aus dem Bohrloch in die Flaschen nicht möglich. Das Gas wurde daher vom Bohrloch zunächst in einen Behälter und von hier aus in die mit dem Boden nach oben gekehrten Flaschen durch je ca. 30 Min. geleitet. Jede Flasche war durch einen doppelt durchbohrten Kautschukpfropfen, durch

den ein kürzeres und ein längeres umgebogenes Glasrohr gingen, verschlossen. Durch das kürzere Rohr konnte die Luft und der Überschuss des Gases entweichen. Nach dem Einleiten wurden die Glasröhren abgeschmolzen und die Flaschen über Rohöl aufbewahrt, wobei darauf gesehen wurde, das der Hals der Flaschen immer ganz in die Flüssigkeit tauchte.

Zur Analyse des Gases dienten die Bunte Burette und die Apparatur von Hempel; ausserdem wurden zum Nachweise von Kohlenoxyd, Olefinen und Wasserstoff noch Methoden angewendet, wie sie F. C. Phillips [1]) in seiner Arbeit dort benützt, wo es sich um den Nachweis von Spuren des betreffenden Gases handelt.

Aus den drei zur Verfügung stehenden Gasballons wurden mittelst einer Druckflasche im ganzen fünf Proben entnommen, und zwar zwei beziehungsweise eine aus je einem Ballon. Die Analyse ergab die folgenden Resultate in Vol. %:

Kohlensäure:

Die Kalilauge absorbierte: 0·65 0·6 0·8 0·8 0·8 Vol %.

Olefine u. s. w.

Mit Bromwasser war keine oder nur eine sehr geringe Absorption bemerkbar. Da es sich also nur um Spuren des betr. Gases handeln konnte, wurde das Gas auf sein Verhalten gegen Palladiumchlorürlösung untersucht.

Nach F. C. Phillips ist die Reaktion zwischen den Olefinen und Palladiumchlorürlösung von der zweiten Klasse, d. h. dieselbe tritt langsam aber sicher sein.

Charakteristisch für diese Reaktion ist, dass

[1]) Transact. of. the Am. Phil. Society Bd. 17, 1893.

keine Kohlensäure hierbei gebildet wird (zum Unterschied von Kohlenoxyd), sondern Bildung von Aldehyd stattfindet. Sie verläuft sowohl bei gewöhnlicher Temperatur als auch bei 100° in fast der gleichen Weise. Die reduzierende Wirkung des Aethylens äussert sich nun darin, dass metallisches Palladium als schwarzes Pulver ausgeschieden wird. Wendet man gleichzeitig als Indikator Kalk- oder Barytwasser an, so wird, wenn bei einer eintretenden Dunkelfärbung der Palladiumchlorürlösung das Kalk- oder Barytwasser klar bleibt, die Anwesenheit von Olefinen unzweifelhaft nachgewiesen sein. Für den vorliegenden Versuch wurden mehrere Liter Gas in einem langsamen Strom durch eine Palladiumchlorürlösung hindurchgeleitet. Als Indikator diente Kalkwasser. Es trat nicht die geringste Dunkelfärbung ein. Die Anwesenheit von Olefinen war daher ausgeschlossen.

Bei der Einwirkung von rauch. Schwefelsäure in der Hempel-Pipette ergab sich nun das überraschende Resultat, dass bei ungefähr zwei Min. langem Schütteln eine Absorption von 2—3 Vol% eintrat. Bei sehr andauerndem und fortgesetztem Schütteln stieg die Absorption bis zu ungefähr 14 Vol%. Die folgenden Zahlen geben die hierbei erhaltenen Absorptionen in Vol% an:

2·4, 0·8, 1·2, 1·6, 1·5, 1·6, 1·2, 1·0, 0·8, 0·6, 0·6, 0·4.

Die Anwesenheit von Olefinen war entsprechend der Einwirkung von Brom und durch den Versuch mit Palladiumchlorürlösung gänzlich ausgeschlossen. Es lag deshalb der Gedanke nahe, ein Gas von naphtenartiger Struktur z. B. Trimethylen selbst anzunehmen. Gegen diese Annahme sprach aber vor allem die Thatsache, dass ein solches Gas in allen

bis jetzt untersuchten Erdgasen, dies gilt namentlich von den kaukasischen, in denen man seine Anwesenheit besonders vermuten könnte, noch nicht gefunden wurde. Das Interesse an dieser Frage wurde noch erhöht durch eine Bemerkung von F. C. Phillips in seinen Researches part II, pag. 5:

„During May 1892 a change occured in the composition of the natural gas supplied to Allegheny City. The gas since that time and up to November 1892 has been found to countain hydrocarbons, which reduce dry palladium chloride. These hydrocarbons are removed completely by digestion with fuming sulphuric acid, so that the gas after this treatment does not reduce palladium chloride. The nature of these hydrocarbons J have been unable yet to determine."

Ein diesbezüglicher Versuch wurde auch ausgeführt. Einige hundert ccm durch Chlorcalcium und Phosphorpentoxyd gut getrocknetes Gas wurden zunächst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei einer Temperatur von 50—60° über trockenes und sorgfältig hergestelltes Palladiumchlorür geleitet. Als Indikator für die eventuell auftretende Salzsäure diente Silbernitratlösung. In beiden Fällen trat keine Reduktion ein. (Die Silberlösung blieb klar). Kohlenwasserstoffe von den oben angeführten Eigenschaften lagen also nicht vor.

Wie nun im weitern Verlaufe der Analyse festgestellt wurde, enthielt das vorliegende Erdgas grössere Mengen von Aethan. Es war nicht ausgeschlossen, dass seine Anwesenheit die Ursache der durch die rauch. Schwefelsäure eintretenden Absorption war. Versuche, die darüber angestellt wurden, sollten dies bestätigen.

Aethan, aus Zinkäthyl durch Zersetzung mit Wasser hergestellt, zeigte bei der Einwirkung von rauch. Schwefelsäure ganz dieselbe nur allmählich und langsam vor sich gehende Absorption, wie dies aus den oben angeführten Zahlen ersichtlich ist. Die Untersuchungen wurden dann auch noch auf die andern gasförmigen Methanhomologen ausgedehnt. Diese liessen hierbei in ihrem Verhalten gegen rauch. Schwefelsäure eine solche Regelmässigkeit erkennen, die ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der gefundenen Thatsachen ist. Die Versuche selbst sind weiter unten näher angegeben.

Sauerstoff.

Die Absorption mit alkalischer Pyrogallollösung ergab folgende Vol $^0/_0$: 3·2, 3·1, 2·2, 2·1, 2·0.

Kohlenoxyd

Mit salzsaurer Kupferchlorürlösung trat geringe Absorption ein von ungefähr 0.2 — 0.3 Vol $^0/_0$.

Dieses so erhaltene Resultat bedurfte aber, bei der grossen Wichtigkeit, die, wie schon in der Einleitung erwähnt, das Vorkommen von Kohlenoxyd in den Erdgasen für die Theorie der Erdölbildung besitzt, noch einer weiteren jeden Zweifel ausschliessenden Bestätigung. Überdies hat B. Tacke[1]) durch die Blutreaktion nachgewiesen, dass bei der Einwirkung von Sauerstoff auf eine alkalische Pyrogallollösung, dargestellt durch Mischen von 1 Vol. 25 $^0/_0$ Pyrogallollösung und 6 Vol. 60 $^0/_0$ Kalilauge, sich entgegen der Angabe von Hempel[2]) Kohlenoxyd bildet. Der Fehler, der bei der Luftanalyse hierdurch ver-

[1]) Chem. Centr. 1886, 857; J. B. 1886, 1907.
[2]) Ber. 1885, 277.

anlasst wird, beträgt nach seinen Bestimmungen 0·13 — 0·15 % Sauerstoff.

Wie ferner aus Mitteilungen von H. Drehschmidt[1]) hervorgeht, giebt eine salzsaure oder amoniakalische Lösung von Kupferchlorür, welche bereits Kohlenoxyd enthält, in Berührung mit nicht chemisch absorbierbaren Gasen an diese leicht Kohlenoxyd ab, so dass bei Verwendung solcher Lösungen zur Bestimmung von Kohlenoxyd dieses nicht vollständig absorbiert wird, oder sogar, statt der erwarteten Verminderung des Gasvolumens eine Vergrösserung desselben eintritt, hervorgerufen durch die Abgabe von Kohlenoxyd.

Ein sehr scharfer und exakter Nachweis geringer Mengen von Kohlenoxyd ist nun die Spektralreaktion des mit dem Gase durch Schütteln in innige Berührung gebrachten Blutes.

Diese zuerst von H. Vogel benutzte Methode ist so sicher und zuverlässlich, dass sie sich für den vorliegenden Fall ganz besonders eignete, das mit Kupferchlorürlösung erhaltene Resultat zu bestätigen. 2—3 ccm einer stark verdünnten Blutlösung, die im Spektroskop die beiden charakteristischen Absorptionsstreifen zeigte, wurden mit ungefähr 2—3 Tropfen starken Schwefelammoniums oder weinsauren Eisenoxydulammoniaks versetzt. Nach einiger Zeit verblassten die beiden Absorptionsstreifen, an ihre Stelle trat ein breites, verwachsenes Band, ein Zeichen, dass in dem Gase kein Kohlenoxyd enthalten war. Dieser Versuch wurde noch öfters wiederholt, zum Vergleiche ausserdem Kohlenoxydfreies Blut von gleicher Verdünnung mit der gleichen Menge Schwefel-

[1]) Be. 21, 2158.

ammoniums versetzt, in allen Fällen zeigte sich die gleiche Erscheinung.

Als drittes Reagenz wurde schliesslich noch Palladiumchlorürlösung angewendet. Die Reaktion ist sehr scharf und wird durch schwaches Erhitzen begünstigt. Sie verläuft (zum Unterschiede von den Olefinen) in der Weise, dass das Kohlenoxyd zu Kohlensäure oxydiert wird, die dann mittelst Baryt- oder Kalkwasser nachgewiesen werden kann.

Zur Durchführung des Versuches wurden mehrere Liter Gas durch eine schwach erwärmte Palladiumchlorürlösung geleitet. Als Indikator diente Kalkwasser. Es trat keine Dunkelfärbung der Palladiumchlorürlösung ein. Die Abwesenheit von Kohlenoxyd war hierdurch unzweifelhaft nachgewiesen.

Wasserstoff.

1) Bestimmung durch Verbrennung über Palladium: Es trat keine Contraktion ein. Nach dieser Methode wurde kein Wasserstoff gefunden.

2) Methode nach F. C. Phillips durch Überleiten des Gases über trockenes Palladiumchlorür: Nach F. C. Phillips ist diese Reaktion so empfindlich, dass noch Bruchteile von $^1/_{10}$ Prozent in einem neutralen Gase nachgewiesen werden können. Das Palladiumchlorür reagiert hierbei in der folgenden Weise:

$$2\,PdCl_2 + 5\,H = Pd\,H_2 + 4\,HCl.$$

Die auftretende Salzsäure kann, vorausgesetzt, dass das Gas ganz trocken ist, da sich sonst das Salzsäuregas in Tropfen verdichtet, durch Silbernitratlösung ebenso leicht als scharf nachgewiesen werden. Liegt nun wie im vorliegenden Falle ein Gas vor, dass ausser neutralen Gasen auch noch andere z. B. Sauerstoff enthält, so muss auf das

Verhalten dieser Gase zu trockenem Palladiumchlorür noch besonders Rücksicht genommen werden.

Nach den Untersuchungen von F. C. Phillips reduziert Aethylen Palladiumchlorür erst bei einer Temperatur über 100°. Reines Methan nach der Methode von Gladstone-Tribe dargestellt, erst bei 250°. Leuchtgas, das unter Druck in einem eisernen Cylinder aufbewahrt wurde und das seinen ganzen ursprünglich freien Wasserstoff verloren hatte, reduziert Palladiumchlorür noch nicht bei 100°. Luft, die irgend einen Kohlenwasserstoff enthält, bewirkt über schwach erhitztes Palladiumchlorür geleitet, rasche Zersetzung. Alkohol-, Aether-, Benzoldämpfe wirken in ähnlicher Weise. Wird Palladiumchlorür in trockener Luft auf 160° erhitzt, so giebt es Chlor ab, indem es sich wahrscheinlich in ein Oxychlorid verwandelt Das Chlor kann dann durch Silbernitratlösung, die etwas Eisenvitriol enthält, nachgewiesen werden.

Zum Gelingen der Reaktion ist ausserdem vollkommen reines und trockenes Palladiumchlorür notwendig. Dieses wurde in der folgenden Weise dargestellt:

0·5 gr Palladiumdraht wurden in Königswasser gelöst und auf dem Wasserbade in einem halb bedeckten Becherglas erhitzt. Um auftretende niedere Stickoxyde unschädlich zu machen, wurde von Zeit zu Zeit Salzsäure hinzugefügt. Die Lösung wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand in einer Glasröhre auf 180° erhitzt und gleichzeitig ein Strom von trockenem Salzsäuregas hindurchgeleitet. Die überschüssige Salzsäure wurde dann durch einen trockenen Kohlensäurestrom so lange vertrieben, bis die entweichende Kohlensäure in einer mit Salpeter-

säure angesäuerten Silbernitratlösung keine Trübung mehr hervorbrachte.

Zur Wasserstoffbestimmung in dem vorliegenden Erdgase wurde ein Gasballon mit einem Inhalte von 7– 8 l angewendet. Da in dem Gase nur Spuren von Wasserstoff enthalten sein konnten, wurde, um die Methode besonders empfindlich zu machen, der in dem Gase enthaltene Sauerstoff durch längere Berührung mit Eisenoxydulhydrat vollständig entfernt. Zu diesem Zwecke wurde zuerst Eisenvitriol, dann Natronlauge durch eine Druckflasche in den Gasballon gedrückt und einige Tage unter öfterem Durchschütteln stehen gelassen. Schon nach einiger Zeit färbte sich der weisslich grüne Niederschlag von Eisenoxydulhydrat immer mehr und mehr braun. Ausserdem wurde, um die Luft aus den Apparaten, durch die der Gasstrom gehen sollte, zu verdrängen, reiner Stickstoff hergestellt. In eine mehrere Liter fassende Flasche wurden Stängelchen von gelbem Phosphor geworfen und der Phosphor zur Hälfte mit Wasser übergossen.

Die eigentliche Bestimmung des Wasserstoffs geschah nun in der folgenden Weise:

Mit dem so hergestellten Stickstoff wurde zunächst die Luft aus den Apparaten vollständig verdrängt, dann wurde das Gas in einem langsamen Strom, nachdem es 1.) noch durch eine Wasserflasche mit Schwefelsäure, 2.) durch ein U-Rohr mit Chlorcalcium und schliesslich 3.) durch ein zweites Rohr mit Phosphorpentoxyd hindurchgegangen war, durch eine enge Glasröhre geleitet, die dicht bis auf den Boden eines Reagenzglases reichte, auf dem sich ungefähr 0·3 g trockenes Palladiumchlorür befanden. Das entweichende Gas ging dann durch ein zweites

kurzes Glasrohr in einen Kaliapparat, der mit schwach angesäuerter Silbernitratlösung gefüllt war. Das Reagenzglas mit dem Palladiumchlorür befand sich ausserdem während des Durchleitens in einem auf 50° erwärmten Wasserbade. Als ungefähr die Hälfte des Gases durchgeleitet war, trat in der ersten Kugel des Kaliapparates eine deutliche von Chlorsilber herrührende Trübung auf. In dem Gase waren also Spuren von Wasserstoff enthalten.

Methan, Aethan u. s. w.

Zur Methanbestimmung diente eine Combination von Bunte-Bürette und Hempel-Explosionspipette. Ein bestimmter Gasrest wurde in einem bestimmten Verhältnis mit überschüssiger Luft gemischt und das erhaltene Gemenge durch den Induktionsfunken zur Explosion gebracht. Die dadurch eintretende Gesamtcontraktion setzt sich zusammen aus dem verschwundenen Kohlenwasserstoff und dem zur Explosion verbrauchten Sauerstoff. Aus der Differenz von Gesamtcontraktion und dem verbrauchten Sauerstoff ergiebt sich dann der gesuchte Kohlenwasserstoff.

Abgemessener Gasrest:	8·5	8·3	8·65	8·4	8·8	ccm
Gesamtcontraktion:	23·5	23·3	23·9	23.8	24·05	„

Der verbrauchte Sauerstoff, der sich aus der Differenz des angewandten und des übrig gebliebenen Sauerstoffs berechnet, betrug:

Angewandter Sauerstoff:	20·6	20·5	20·2	19·9	20·21	ccm
Übriggebliebener „ :	3·9	4·0	3·5	3·2	3·55	„
Verbrauchter „ :	16·7	16·5	16·7	16·7	16·66	ccm

Die Differenz von Gesamtcontraktion und dem verbrauchten Sauerstoff, die gleich ist dem gesuchten Kohlenwasserstoff, war in den 5 Bestimmungen:

Gesamtcontraktion:	23·5	23·3	23·9	23·8	24·05 ccm
Verbrauchter Sauerstoff:	16·7	16·5	16·7	16·7	16·66 „
Kohlenwasserstoff:	6·8	6·6	7·2	7·1	7·39 „

In Vol $^0/_0$ ausgedrückt, betrug demnach der gesuchte Kohlenwasserstoff: 80·0 79·5 83·2 84·5 84·0 Vol$^0/_0$.

Die so erhaltenen Zahlen geben aber noch nicht an, ob wir es hier nur mit Methan zu thun haben, oder ob auch noch höhere Homologe z. B. Aethan vorliegen. Zur Beantwortung dieser Frage ist es notwendig, das Verhältnis des gefundenen Kohlenwasserstoffs zum verbrauchten Sauerstoff zu berücksichtigen.

1 Vol. Methan braucht zu seiner Explosion 2 Vol Sauerstoff: $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$.

1 Vol. Aethan braucht $3^1/_2$ Vol. Sauerstoff:

$$C_2H_6 + O_7 = 2CO_2 + 3H_2O$$

Wie oben angeführt, brauchten

6·8	ccm	Kohlenwst.	16·7	ccm	Sauerst.,	folgl. 1 ccm	2·45 ccm
6·6	„	„	16·5	„	„	„ 1 „	2·5 „
7·2	„	„	16·7	„	„	„ 1 „	2·3 „
7·1	„	„	16·7	„	„	„ 1 „	2·35 „
7·39	„	„	16·66	„	„	„ 1 „	2·25 „.

Entsprechend den oben angegebenen Gleichungen braucht

1	ccm	Methan	2	ccm Sauerstoff,
1	„	Aethan	$3^1/_2$	„ „
1	„	Propan	5	„ „ .

Vergleichen wir nun diese Zahlen mit den oben erhaltenen, so ergiebt sich ohne weiteres, dass wir es hier mit einem Gasgemisch zu thun haben, welches zum grössern Teil aus Methan besteht. Der Rest kann Aethan u. s. w. sein.

Dass hier Homologe vorliegen, ergiebt sich auch aus der Menge der durch die Explosion gebildeten Kohlensäure. Man braucht nur nach Zurück-

führung des Gases in die Bunte-Bürette den Wasserstand abzulesen und in ähnlicher Weise wie oben zu verfahren, um ein gleiches Resultat zu erhalten. So betrug z. B. bei der 5. Bestimmung der Wasserstand nach der Explosion: 10·2 ccm
nach der Absorption der CO_2 mittelst KOH: 18·55 „
mithin gebildete Kohlensäure: 8·35 „
Nach den Gleichungen:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O,$$
$$C_2H_6 + O_7 = 2CO_2 + 3H_2O, \text{ u. s. w.}$$

entspricht

1 ccm Methan 1 ccm Kohlensäure,
1 „ Aethan 2 „ „ , u. s. w.

mithin müssten bei der 5. Bestimmung 7·39 ccm Kohlenwasserstoff bei Annahme reinen Methans 7·39 ccm Kohlensäure entsprechen.

In Wirklichkeit beträgt aber die gebildete Kohlensäure 8·35 ccm, also mehr, als dem reinen Methan und beträchtlich weniger als dem Aethan entsprechen würde. Es lässt sich also auch hier der gleiche Schluss ziehen, wie oben.

Wollten wir nun die genaue Zusammensetzung des vorliegenden Gasgemisches ermitteln, so wäre dies wohl theoretisch, aber kaum praktisch ausführbar. Angenommen, es bestände das vorliegende Gasgemisch aus Methan, Aethan und Propan, so müssten wir zunächst die gebildete Kohlensäure, ferner den verbrauchten Sauerstoff und endlich die Gesamtcontraktion mit aller Schärfe bestimmen, was, da Fehlerquellen nicht zu vermeiden sind, nicht gut möglich ist.

Berücksichtigen wir wieder, dass:

$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O,$$
$$C_2H_6 + O_7 = 2CO_2 + 3H_2O,$$
$$C_3H_8 + 5O_2 = 3CO_2 + 4H_2O,$$

so können wir nämlich daraus, wenn

a = gebildete Kohlensäure,
b = verbrauchter Sauerstoff,
c = Gesamtcontraktion

folgende 3 Gleichungen bilden:

$$x + 2y + 3z = a$$
$$2x + 3{\cdot}5y + 5z = b$$
$$3x + 4{\cdot}5y + 6z = c$$

und die Unbekannten x, y, z (Methan, Aethan, Propan) der Reihe nach berechnen.

Stickstoff.

Der Stickstoffgehalt, der aus der Differenz bestimmt wird, betrug:

16·15 16·8 13·8 12·6 13·2 Vol %.

Bringt man diesen Stickstoff mit dem oben angegebenen Sauerstoffgehalt in Beziehung, indem man das gleiche Verhältnis bildet, wie es der Zusammensetzung der Luft entspricht, so ergiebt sich ein Überschuss von Stickstoff. Dieser betrug:

4·05 5·1 5·5 4·7 5·6 Vol %.

Nach Untersuchungen, die vor kurzem von A. Kellas, W. Ramsay[1]); ferner von Ch. Bonchard[2]) über den Gasgehalt einiger Mineralquellen angestellt wurden und welche die Anwesenheit von Argon ergaben, ist es sehr wahrscheinlich, dass auch das vorliegende Gas nachweisbare Mengen von Argon enthielt.

Zusammenstellung der erhaltenen Resultate:

Kohlensäure: 0.65, 0·6, 0·8, 0·8, 0·8 Vol %,
Olefine: — — — — —

[1]) Chem. News 1895, 72, 295.
[2]) Ber. 1895 R. 836.

Luft: 15·3, 14·8, 10·5, 10·0, 9·6 Vol%
Kohlenoxyd: — — — — —
Wasserstoff: Spuren, Spuren, Spuren, Spuren, Spuren
Methan, Aethan: 80·0, 79·5, 83·2, 84·5, 84·0 Vol%
Überschuss. Stickstoff: 4·05, 5·1, 5·5, 4·7, 5·6 „

Im Mittel:

Kohlensäure: 0·7 Vol%.
Olefine: —
Luft: 12·0 „
Kohlenoxyd: —
Wasserstoff: Spuren
Methan, Aethan: 82·2 „
Stickstoff: 5·1 „

Verhalten der gasförmigen Methankohlenwasserstoffe gegen rauch. Schwefelsäure.

Die bei der vorhergehenden Gasanalyse gemachte Wahrnehmung, dass Aethan gegen rauch. Schwefelsäure nicht ganz beständig ist, liess es als wünschenswert erscheinen, auch die andern Gase dieser Reihe einer Untersuchung über ihr Verhalten gegen rauch. Schwefelsäure zu unterziehen. Als beste und bequemste Methode ihrer Darstellung erwies sich die nach Gladstone-Tribe, durch Reduktion der entsprechenden Jodverbindungen mittelst des Kupferzinkpaares in alkoholischer Lösung.

Die Reaktion verläuft indessen bei Normal- und Isobutan ziemlich träge, so dass hier schwaches Erwärmen auf dem Wasserbade erforderlich war. Sie wird überdies durch eine gute Verkupferung sehr

begünstigt. Als besonders geeignet stellte sich das Verkupfern in schwach saurer Lösung heraus. Als ein sehr gutes Reduktionsmittel bewährte sich ferner das zuerst von H. Wislicenus zu Reduktionen angewandte Aluminiumamalgam. Dieses wirkt auch schon in der Kälte auf Normal- und Isobutan ein.

Besondere Sorgfalt wurde auf die Reinigung der Gase verwendet. Um die eventuell mitgerissenen Jodverbindungen zurückzuhalten, musste das entweichende Gas zunächst eine Schicht von verkupfertem Zink passieren, dann wurde es zu seiner weiteren Reinigung 1.) durch frisch hergestelltes alkoholisches Kali, 2.) durch Bromwasser und schliesslich 3.) durch Kalilauge geleitet. Eine andere Methode der Reinigung war die, das Gas einige Tage über rauch. Schwefelsäure und dann über Kalilauge stehen zu lassen.

Um einen Massstab für die Grösse der Absorption zu besitzen, war die Dauer des einmaligen Schüttelns bei allen Gasen die gleiche, nämlich zwei Minuten; um ausserdem zu konstatieren, in welchem Grade die Absorption bei ungleich langer Dauer des Schüttelns zunimmt, wurde das Gas 1, 2, 3, 5 und 7 Min. lang geschüttelt. Endlich war es noch von Interesse festzustellen, wie sich das Gas bei einem öfteren Wechsel der Säure der frischen Säure gegenüber verhielt. Es wurde daher die Säure öfters erneuert. Die hierbei angewandten Säuren enthielten in der Regel 12—15 % Anhydrid.

Methan.

Es trat auch bei sehr andauerndem Schütteln mit einer Säure von 15 % Anhydrid (spez. Gew. bei $25^0 = 1 \cdot 890$) keine Absorption ein.

Aethan.

Bei zwei Minuten langem Schütteln in der Hempel-Pipette mit einer Säure von ungefähr 12% Anhydrid traten folgende Absorptionen ein:

Mit der ersten Säure:	2·5	1·8	1·2	1·1	1.1	0·9	Vol%
„ „ zweiten „	2·8	1·8	1·4	0.8	1·0	0·9	„
„ „ dritten „	2·9	1·7	0·9	0·8	0·6	0·6	„
„ „ vierten „	2·7	1.1	0·9	0·6	0·5	0·5	„

Durch fortgesetztes, andauerndes Schütteln und Säurewechsel konnte das abgemessene Gasvolumen bis auf einen kleinen Rest, der sich als Luft erwies, zum Verschwinden gebracht werden. Die Absorption selbst ist, wie aus den angegebenen Zahlen ersichtlich ist, nur im Anfange eine grössere und nimmt dann immer mehr ab. Durch neue Säure kann sie aber wieder gesteigert werden, wobei sich dann ungefähr die gleichen Absorptionsverhältnisse zeigen, wie bei der ersten Säure.

Wurde ein anderes abgemessenes Gasvolumen auf sein Verhalten gegen rauch. Schwefelsäure bei ungleich langer Dauer des Schüttelns untersucht, so ergaben sich die folgenden Werte:

Dauer des Schüttelns:

1	Min.	1·8 Vol%
2	„	2·8 „
3	„	2·6 „
5	„	2·4 „
7	„	2·2 „.

Wie man sieht, nimmt auch hier die Absorption ab, aber entsprechend der längeren Dauer des Schüttelns, erfolgt die Abnahme nur ganz langsam. Dieses Verhalten kann nur als ein Beweis für die Richtigkeit der gefundenen Thatsachen angesehen

werden. Die Versuche werden übrigens noch öfters wiederholt, wobei sich immer wieder die gleichen Verhältnisse zeigten.

Propan.

Bei der Einwirkung von rauch. Schwefelsäure in der Hempel-Pipetta trat ebenfalls Absorption ein, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich ist. Die Dauer des einmaligen Schüttelns betrug wiederum 2 Min.

Absorption durch die 1. Säure: 5·8 4·7 3·0 3·4 2·8 2·4 Vol%
„ „ „ 2. „ 3·4 2·5 2·5 2·0 2·3 2·0 „
„ „ „ 3. „ 3·7 2·5 2·0 2·0 2·4 1·9 „

Bei ungleich langer Dauer des Schüttelns waren die eingetretenen Absorptionen:

Dauer des Schüttelns:

1	Min.	2·4 Vol%
2	„	4·6 „
3	„	4·1 „
5	„	5·3 „
7	„	4·8 „

Durch andauerndes Schütteln konnte das Gas bis auf einen Rest, der aus Luft und Wasserstoff bestand, vollständig absorbiert worden. Der Nachweis des Wasserstoffs geschah sowohl qualitativ durch Überleiten über trockenes Palladiumchlorür, als auch quantitativ durch Verbrennung über Palladium. Im allgemeinen wird Propan von rauchender Schwefelsäure schon stärker angegriffen, als Aethan. Sonst treten auch hier ungefähr die gleichen Erscheinungen auf: Die Absorptionen nehmen bei Verwendung ein und derselben Säure ab und werden bei Einwirkung neuer Säure wieder grösser.

Normal-Butan.

Dauer des Schüttelns: 2 Min.

Absorptionen durch die 1. Säure: 10·6 8·6 6·9 5·3 5·1 4·1 Vol %

Absorptionen durch die 2. Säure: 4·3 2·4 1·9 1·5 1·4 1·6 Vol %

„ „ „ 3. „ 0·9 0·6 0·6 0·5 0·4 0·4 Vol %

Der durch rauch. Schwefelsäure nicht weiter absorbierbare Rest bestand ebenfalls wieder aus Luft und Wasserstoff.

Dauer des Schüttelns:

1	Min.	4·0	Vol %
2	„	7·1	„
3	„	8·6	„
5	„	11·6	„
7	„	7·8	„

Die Absorptionen sind hier schon ziemlich bedeutend. Bei der Einwirkung neuer Säure trat daher, da sich das Gasvolumen rasch verringerte, die bei Aethan und Propan beobachtete Zunahme der Absorption nicht mehr so prägnant hervor.

Isobutan.

Dieses wurde von rauch. Schwefelsäure schon sehr stark angegriffen. Absorption trat schon beim Stehenlassen über rauch. Schwefelsäure ein, indem über Nacht ungefähr die Hälfte des abgemessenen Gasvolumens verschwunden war.

Die Absorption nahm bei längerem Stehenlassen noch zu, bis nach einigen Tagen alles Isobutan absorbiert war. Beim Schütteln eines abgemessenen Gas-

volumens traten bei je 2 Min. langem Schütteln die folgenden Absorptionen ein:

Mit der 1. Säure: 21·5 15·0 9·9 9·5 9·3 4·3 Vol%
„ „ 2. „ 3·6 2·6 1·8 2·4 0·9 0·9 „

Durch andauerndes Schütteln wurde schliesslich das ganze Isobutan zum Verschwinden gebracht bis auf einen kleinen Rest, der ebenfalls wieder aus Luft und Wasserstoff bestand.

Dauer des Schüttelns:

1	Min	7·7	Vol.%
2	„	10·6	„
3	„	13·8	„
5	„	15·4	„
7	„	11·8	„

Eine Vergleichung der bei den einzelnen Gasen erhaltenen Resultate ergiebt, dass dieselben mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt, wobei bei Isobutan noch eine kompliziertere Verkettung hinzukommt, immer leichter von rauch. Schwefelsäure angegriffen werden.

Um zu konstatieren, ob die Absorptionen sich vielleicht auf einen Oxydationsprozess zurückführen lassen, wurden die Gase nach dem Schütteln mit rauch. Schwefelsäure auf die Anwesenheit von schwefliger Säure untersucht. Da indessen die rauch. Schwefelsäure selbst schweflige Säure enthielt, wurde versucht, dieselbe durch Einleiten eines trockenen Luftstromes zu entfernen. Dies wurde auch erreicht. Mit der Schwefelsäure war ausserdem vorher noch die Brucinreaktion ausgeführt worden, welche die völlige Abwesenheit von Salpetersäure ergab.

Die weitere Untersuchung ergab nun, dass bei der Einwirkung von rauch. Schwefelsäure auf Aethan, Propan und Normalbutan keine schweflige Säure ge-

bildet wird, wohl aber bei Isobutan. Es lässt sich dieses Verhalten vielleicht damit begründen, dass das letztere ein tertiäres Wasserstoffatom enthält, welches bei der Einwirkung der rauch. Schwefelsäure hydroxyliert wird.

In welcher Weise nun die Einwirkung der Schwefelsäure sonst vor sich geht, ist, da die weitere Untersuchung wegen der nur in verschwindend kleinen Mengen auftretenden Reaktionsprodukte nicht gut möglich war, schwer zu entscheiden. Doch ist es sehr wahrscheinlich, dass hierbei Sulfurierung stattfindet. Diese Annahme stützt sich besonders auf Untersuchungen, die von M. Konowaloff[1]) über die nitrierende Einwirkung auf gesättigte Kohlenwasserstoffe der Fettreihe ausgeführt worden sind.

Wie derselbe gezeigt hat, kann entgegen der allgemein angenommenen Ansicht die Salpetersäure alle den Charakter gesättigter Verbindungen besitzende Kohlenwasserstoffe unmittelbar nitrieren, sowohl Paraffine, als auch Hexahydrobenzole und aromatische Kohlenwasserstoffe in ihren Seitenketten.

Wie er ferner gefunden hat, können, obgleich die Nitrierung im Allgemeinen nur beim Erwärmen vor sich geht, geringe Mengen von Nitroverbindungen auch durch längeres Stehenlassen mit Salpetersäure erhalten werden.

Lässt man die obige Annahme gelten, so besteht dann auch hinsichtlich der Sulfurierung kein Unterschied mehr zwischen der fetten und aromatischen Reihe.

---

[1]) Journ. der russ. chem. Ges 1894, 68 — 102; Ber. 27, 193, 468.

Ueber die Kohlenoxyd-Spaltung von Ketonen und Estern bei niederen Temperaturen.

Erhitzen von Benzoylaceton im geschlossenen Rohr.

Benzoylaceton wurde in Portionen von etwa 10 g in zugeschmolzenen Röhren auf ungefähr 300° während 10 Stunden erhitzt. Hierbei bildeten sich die folgenden Reaktionsprodukte:

1.) Essigsäure,
2.) Aceton,
3.) Benzoësäure,
4.) Acetophenon.

Eine Gasabspaltung war nicht eingetreten. Die Untersuchung der Reaktionsmasse, die ein dunkelbraunes Öl darstellte, geschah in der folgenden Weise: Zunächst wurde die an ihrem Geruch erkennbare Essigsäure durch Schütteln mit Wasser aus dem Öl entfernt. Der wässrige Auszug wurde dann mit Soda alkalisch gemacht und eingedampft, der Rückstand mit Schwefelsäure und Alkohol versetzt und erwärmt Hierbei trat Geruch nach Essigsäureäthylester auf. Die Essigsäure war hierdurch nachgewiesen. Zu ihrer Identificierung wurde ausserdem noch das charakteristische Silbersalz dargestellt. Nachdem die Essig-

säure entfernt war, wurde das Öl der Destillation unterworfen.

Hierbei liessen sich die folgenden Hauptfraktionen erkennen: Von 50—55°, 200—205° und 245—250°. Da die bei 250° übergehende Flüssigkeit schon im Kühlrohr zu einer krystallinischen Masse erstarrte, wurde diese mit Aether aus dem Kühlrohr herausgespült, die ätherische Lösung mit Sodalösung ausgeschüttelt und die wässerige Lösung angesäuert. Die abgeschiedenen Krystallblättchen wurden abfiltriert und in heissem Wasser gelöst. Die Dämpfe zeigten den charakteristischen Geruch nach Benzoesäure. Dass dieselbe wirklich vorlag, ergab sich ferner daraus, dass sie beim Erkalten der Lösung in glänzenden Nadeln wieder ausfiel, die den richtigen Schmelzpunkt 121° zeigten. Das in die Vorlage übergegangene Destillat wurde nun der fraktionierten Destillation unterworfen. Hierbei wurden die folgenden Hauptfraktionen erhalten: Von 50—55° und 200—205°.

Mit der Fraktion von 50—55°, die den charakteristischen Geruch nach Aceton zeigte, wurde zum Nachweis desselben die Jodoformreaktion ausgeführt, welche die Identität mit demselben ergab. Der grösste Teil des Acetons war übrigens schon in dem wässrigen Auszug der Essigsäure enthalten.

Aus der Fraktion von 200—205°, die dem Aussehen und Geruch nach Acetophenon vermuten liess, konnten durch Abkühlen blätterige Krystalle erhalten werden, die den richtigen Schmelzpunkt + 20° und Siedepunkt 200° zeigten.

Die Zersetzung des Benzoylacetons findet also in der Weise statt, dass je ein Mol. desselben unter Addition von Wasser sich einerseits zersetzt in Aceton

und Benzoësäure, andererseits in Acetophenon und Essigsäure:

I. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O = (CH_3)_2 = CO + C_6H_5 \cdot CO_2 H$

II. $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + H_2O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 + CH_3 \cdot COOH.$

Das hierzu nötige Wasser scheint von dem bei der Destillation zurückbleibenden harzartigen Körper herzurühren, indem sich gleichzeitig noch Condensationsvorgänge abspielten.

Erhitzen von Benzoïn im geschlossenen Rohr.

Beim Erhitzen von je 20 g Benzoïn im zugeschmolzenen Rohr auf 280° während 10 Stunden bildeten sich die folgenden Zersetzungsprodukte:

1.) Gase (ungefähr 300 ccm),
2.) Benzil,
3.) Desoxybenzoïn,
a.) Diphenylmethan,
5.) Bittermandelöl,
6) Wasser.

Die abgespaltenen Gase, die in einem Gasometer aufgefangen wurden, bestanden aus:

92 Vol % Kohlensäure,
8 „ Kohlenoxyd.

Es sei hier bemerkt, dass bei dieser und auch den folgenden Gasanalysen der Stickstoffgehalt immer abgezogen ist.

Durch Destillation des Röhreninhaltes, der aus einem rotbraunen Öl und einer grössern Menge Wasser bestand, war es, da aus dem fortwährenden Steigen des Thermometers sich keine Fraktionen erkennen liessen, zunächst unmöglich, irgendwelche Anhalts-

punkte zu gewinnen, nur etwas Bittermandelöl konnte nachgewiesen werden.

Eine bessere Trennung konnte durch Behandeln mit Alkohol erreicht werden. Beim Lösen in kaltem Alkohol hinterblieb eine aus gelben Prismen bestehende Krystallmasse, die nach dem Absaugen und wiederholtem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt 95 zeigte. Dieser gefundene Schmelzpunkt und das Aussehen der Krystalle liessen auf Benzil schliessen. Zur Feststellung ihrer Identität wurde die durch Erhitzen mit alkoholischem Kali stattfindende, der Pinakolinbildung analoge Umlagerung zu Benzilsäure benutzt. 4 Teile von den zu untersuchenden Krystallen wurden in überschüssigem absolutem Alkohol gelöst, 1 Teil festes Kali hinzugefügt und eingekocht. Es trat eine intensiv violette Färbung auf, die beim Kochen wieder verschwand, indem sich Benzilsäure bildete.

Die von Benzil befreite, alkoholische Lösung wurde hierauf der Destillation unterworfen. Hierbei liessen sich die folgenden Fraktionen unterscheiden:

Von 250 — 260°, 310 — 320° und 330 — 340°.

Die einzelnen Fraktionen wurden hierauf in Alkohol gelöst und aus der alkoholischen Lösung mehrmals umkrystallisiert.

Aus der ersten Fraktion, die den angenehmen orangeartigen Geruch des Diphenylmethans erkennen liess, konnten weisse Nadeln mit dem Schmelzpunkt 26° erhalten werden. Dieser Schmelzpunkt stimmte mit dem des Diphenylmethans überein, so dass die Identität mit dem letzteren sowohl durch Schmelz- und Siedepunkt, wie auch durch Geruch und Löslichkeitsverhältnisse erwiesen war. Die aus der zweiten Fraktion erhaltenen Krystalle stellten grosse

Tafeln dar, welche den dem Desoxybenzoïn zukommenden Schmelzpunkt 55° zeigten. Ihre Identität konnte daher ebenfalls durch den Schmelz- und Siedepunkt einerseits, Krystallform und Lösslichkeitsverhältnisse anderseits festgestellt wordeu.

In der dritten Fraktion endlich konnte noch der Rest des Benzils nachgewiesen werden.

Auf Grund der erhaltenen Zersetzungsprodukte lässt sich die Zersetzung des Benzoïns durch folgende Gleichungen ausdrücken, und zwar zersetzt sich der grösste Teil desselben, nach der Menge des erhaltenen Benzils und Desoxybenzoïns zu schliessen, in der folgenden Weise:

$$2\,C_6H_5 \cdot CH\,(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5 + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

Das Desoxybenzoïn zersetzt sich dann zum Teil noch weiter:

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 + CO$$

Ausserdem findet, wenn auch in sehr geringer Menge noch der folgende Vorgang statt:

$$C_6H_5 \cdot CH\,(OH) \cdot CO \cdot C_6H_5 = 2\,C_6H_5 \cdot CHO.$$

Durch diese Gleichungen wäre aber das Auftreten von Kohlensäure noch nicht erklärt.

Eine naheliegende Annahme ist nun die, dass sich das abgespaltene Kohlenoxyd mit dem gleichfalls abgespaltenen Wasser zu Kohlensäure und Wasserstoff umgesetzt hat. Obgleich die Einwirkung zwischen Kohlenoxyd und Wasser nach den bereits angeführten Untersuchungen von H. Dixon, Naumann und Pistor erst in der Rotglut stattfinden soll, so scheint doch die Möglichkeit einer schon bei niederen Temperaturen stattfindenden Umsetzung nicht ausgeschlossen zu sein. Ein zur Lösung dieser Frage

unternommener Versuch, der weiter unten näher ausgeführt ist, sollte dies bestätigen.

Der bei dieser Umsetzung freiwerdende Wasserstoff, dessen Auftreten man in den abgespaltenen Gasen annehmen könnte, der aber nicht darin enthalten war, wurde wahrscheinlich zu Reduktionsprozessen verwendet.

Die Zersetzung von Ameisensäure, Ameisensäureäthyl- und amylester im geschlossenen Rohr.

1. Ameisensäure.

Wurden je 10 ccm im geschlossenen Rohr auf 150—160° durch ungefähr 8 Stunden erhitzt, so spalteten sich 300 ccm Gase ab. Diese bestanden aus:

1·2 Vol% Kohlensäure,
98·8 „ Kohlenoxyd.

Wasserstoff, dessen Anwesenheit vermutet wurde, war nicht vorhanden.

Die Zersetzung verläuft demnach der folgenden Gleichung entsprechend:

$$H \cdot COOH = CO + H_2O.$$

Ausserdem scheint bei dieser Temperatur, wenn auch nur in geringer Menge, noch eine teilweise Umsetzung zwischen Kohlenoxyd und Wasser stattzufinden.

2. Ameisensäureäthylester:

Gasabspaltung trat erst beim Erhitzen auf 300° ein. Je 10 ccm spalteten ungefähr 400 ccm Gas ab. Die Analyse ergab die folgenden Resultate:

29·5 Vol% Kohlensäure,
7·2 „ Aethylen,
18·2 „ Kohlenoxyd,
45·1 „ Wasserstoff.

Der Röhreninhalt, der aus unverändertem Ameisensäureester bestand, hatte einen etwas an Fischthran erinnernden, empyreumatischen Geruch. Die Zersetzung kann zum Teil durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$H \cdot COOC_2H_5 = CO + C_2H_4 + H_2O;$$

ausserdem können noch die folgenden Vorgänge stattgefunden haben, entweder:

$$H \cdot COOC_2H_5 = CO_2 + C_2H_4 + H_2,$$

oder man nimmt an, dass die Bildung der Kohlensäure und des Wasserstoffs durch Umsetzung zwischen Kohlenoxyd und Wasser erfolgt ist:

$$CO + H_2O = CD_2 + H_2.$$

3. Ameisensäureamylester.

Wie schon bemerkt, erfolgt die Zersetzung des Ameisensäureäthylesters erst bei ziemlich hoher Temperatur. Da voraussichtlich die Abspaltung der Amylgruppe schon bei niedrigerer Temperatur erfolgt, wurde auch noch der Amylester im zugeschmolzenen Rohr erhitzt.

Doch trat Gasabspaltung auch hier erst bei einer Temperatur von 300° ein. Das Gas bestand aus:

16·7	Vol%	Kohlensäure,
15·8	„	Amylen,
23·2	„	Kohlenoxyd,
44·3	„	Wasserstoff.

Die Zersetzung kann wieder in derselben Weise erklärt werden, wie beim Aethylester.

Die weiteren Untersuchungen erstreckten sich noch auf die Zersetzung von Oxaläther und Milchsäureäthylester im zugeschmolzenen Rohr.

Oxaläther.

Beim Erhitzen von je 10 ccm Oxaläther im geschlossenen Rohr auf 200° hatten sich 100 ccm Gas abgespalten. Beim Erhitzen auf 250° betrug die Gasabspaltung 1 Liter.

Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

43·8 Vol% Kohlensäure,
7·8 „ Olefin,
48·4 „ Kohlenoxyd.

Bei der Destillation der Röhrenflüssigkeit wurden ausser dem unverändert gebliebenen Oxaläther und Wasserdämpfen keine weiteren Zersetzungsprodukte gefunden.

Ein Molekül Oxaläther zerfällt demnach:

$$\begin{matrix} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{matrix} = CO + CO_2 + H_2O + 2C_2H_4.$$

Milchsäureäthylester.

Beim Erhitzen von je 10 ccm auf 250° während 8 Stunden hatten sich 200 ccm Gase abgespalten. Die Zusammensetzung der Gase war:

50·6 Vol% Kohlensäure,
4·3 „ Aethylen,
45·1 „ Kohlenoxyd.

Dass sich Milchsäure beim Erhitzten teilweise in Lactid und teilweise in Kohlenoxyd und Wasser zersetzt, ist bekannt.

Doch konnte Aldehyd weder in dem Gase noch in den ersten Portionen des Destillates nachgewiesen werden. Bei der grossen Reaktionsfähigkeit des Aldehyds ist seine Abwesenheit leicht erklärlich. Hingegen konnte Alkohol, (indem mit dem bei 78° übergehenden Destillat die Jodoformreaktion ausgeführt wurde) und Wasser nachgewiesen werden.

Bei der Destillation blieb ausserdem ein kleiner Rückstand, ein braunes Öl, zurück. Bemerkenswert ist ferner die Abwesenheit von Wasserstoff, welchen man entsprechend der Zersetzung von Milchsäureäthylester in Aldehyd und Ameisensäureäthylester, der dann, wie oben angegeben, noch weiter zerfällt, annehmen könnte.

Eine Erklärung für sein Nichtvorhandensein ist vielleicht die, dass er auf den ursprünglich aufgetretenen Aldehyd reduzierend einwirkte, wodurch zugleich auch das Fehlen des letzteren erklärt würde.

Über die Einwirkung von Wasserdampf auf Kohlenoxyd bei niederen Temperaturen.

Zur Beantwortung der Frage, ob die Umsetzung zwischen Kohlenoxyd und Wasser auch schon bei einer Temperatur vor sich geht, die noch in den Grenzen der bei den vorhergehenden Zersetzungsvorgängen angewandten Temperaturen liegt, wurde noch der folgende Versuch durchgeführt:

Kohlenoxyd, durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz und conc. Schwefelsäure dargestellt, wurde um es möglichst luftfrei zu machen, in innige Berührung mit Eisenoxydulhydrat gebracht. Zu diesem Zwecke wurde in dem Glasgasometer, in welchem das Kohlenoxyd aufgefangen worden war, Natronlauge und Eisenvitriollösung eingeführt und der entstandene weiss-grüne Niederschlag von Eisenoxydulhydrat mit dem Gase von Zeit zu Zeit gut durchgeschüttelt. Als nach zwei oder drei Tagen anzunehmen war, dass alle Luft aus dem Gase entfernt

sei, wurde zur eigentlichen Durchführung des Versuchs geschritten.

Das aus dem Gasometer austretende Kohlenoxyd wurde zunächst, um die letzten Spuren des Sauerstoffs zu entfernen, noch durch eine Chromchlorürlösung geleitet, die sich in einer Winklerschen Schlange befand. Das Hydrat desselben wurde erhalten, indem das aus Chromalaun durch Ammoniak gefällte Chromoxydhydrat in Salzsäure gelöst und die salzsäure Lösung des gebildeten Chromchlorids durch Zink reduziert wurde.

Die erhaltene blaue Lösung des Chromchlorürhydrats färbt sich indessen durch Oxydation an der Luft bald wieder grün. Um die Luft daher möglichst auszuschliessen, geschah die Überfüllung der Chromchlorürlösung in die Winklersche Schlange in einer Wasserstoffatmosphäre; dazu wurde der bei der Reduktion der Chromchlorürlösung sich entwickelnde Wasserstoff benützt.

Zur Entfernung der Salzsäuredämpfe ging dann das aus der Chromchlorürlösung entweichende Gas in einem mit alkalischer Pyrogallollösung gefüllten Kaliapparat, wodurch zugleich auch noch eventuell enthaltener Sauerstoff absorbiert wurde, von hier aus in ein mit etwa 5 ccm Kalkwasser gefülltes Reagenzglas. Dieses Kalkwasser hatte nur den Zweck, um mit dem am andern Ende als Indikator verwendeten Kalkwasser, Vergleiche hinsichtlich einer etwa auftretenden Trübung anstellen zu können. Hierauf ging das Gas in einem langsamen Strom durch einen mit destiliertem und ausgekochtem Wasser gefüllten, kleinen Kolben, der bis zum Halse in ein erwärmtes Wasserbad tauchte, wodurch zugleich Druckdifferenzen, die durch Kondensation des gebildeten Wasserdampfes

eintreten konnten, vermieden wurden; ferner durch ein mehrmals umgebogenes Kapillarrohr aus Porzellan, das je nach den Temperaturen sich entweder in einem Paraffin- oder Natriumnitratbad bzws. Chlorzinkbad befand, um dann von hier aus in ein zweites mit Kalkwasser gefülltes Reagenzglas zu treten, das als Indikator für die auftretende Kohlensäure diente. Um die Kohlensäure der Luft vom Kalkwasser fernzuhalten, wurde das Reagenzglas noch mit einer Waschflasche mit Kalilauge verbunden.

Nachdem nun das Gas, ohne dass die Kapillare erwärmt wurde, zur Verdrängung der Luft aus den Apparaten ungefähr eine Stunde hindurchgegangen war, wurde die Temperatur bis auf 150° gesteigert und beobachtet, ob eine Trübung des in dem zweiten Reagenzglase befindlichen Kalkwassers eintrat. Als dasselbe auch nach mehreren Stunden klar blieb, wurde die Temperatur auf 200° und später auf 250° erhöht. Das Kalkwasser zeigte auch bei diesen Temperaturen, obwohl das Gas einen halben Tag lang hindurch geleitet wurde, noch keine Trübung. Wurde hingegen die Temperatur noch auf 300° gesteigert, so trat schon nach Verlauf von ungefähr einer Stunde eine deutliche Trübung auf, die mit der Dauer des Versuches immer stärker wurde.

Bei der Wichtigkeit, die dieses Resultat besitzt, wurde der Versuch noch einmal wiederholt, aber es ergab sich auch jetzt das gleiche Resultat. Diese Versuche zeigen also, dass die Umsetzung zwischen Kohlenoxyd und Wasser auch schon bei niedrigeren Temperaturen, als man in der Regel annimmt, erfolgt Es ist daher auch nicht ausgeschlossen, dass hierin die Erklärung für das häufige Fehlen von Kohlenoxyd in Erdgasen zu suchen ist.